

PAT-NO: JP406163957A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06163957 A
TITLE: THIN FILM SOLAR CELL AND ITS
MANUFACTURE
PUBN-DATE: June 10, 1994

INVENTOR-INFORMATION:
NAME

YAMAMOTO, KENJI

INT-CL (IPC): H01L031/04

US-CL-CURRENT: 257/53, 257/458

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a thin film solar cell and its manufacturing method wherein sensitivity to the long wavelength side is improved, and optical deterioration is little.

CONSTITUTION: In the title thin film solar cell, a transparent conducting film 2, a PIN semiconductor layer, and a rear electrode 6 are formed in this order on a glass substrate 1. A P-layer 3 of the PIN semiconductor layer is composed of thin film polycrystalline P-type silicon. An I-layer 4 of the PIN semiconductor layer is composed of I-layer amorphous silicon. An N-layer 5 of

the PIN semiconductor layer is composed of N-type amorphous silicon or N-type microcrystal silicon. As to the manufacturing methode, the transparent conducting film 2, the PIN semiconductor layer, and the rear electrode 6 are formed in this order on the glass substrate 1. The P-layer 3 of the PIN semiconductor layer is the polycrystalline P-type silicon. The I-layer 4 is I-type amorphous silicon. The N-layer 5 of the PIN semiconductor layer 5 is N-type amorphous silicon or N-type microcrystal silicon.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-163957

(43)公開日 平成6年(1994)6月10日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 31/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7376-4M

H 0 1 L 31/ 04

B

審査請求 未請求 請求項の数12(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-332437

(22)出願日

平成4年(1992)11月17日

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 山本 憲治

神戸市兵庫区吉田町1丁目1-3-504

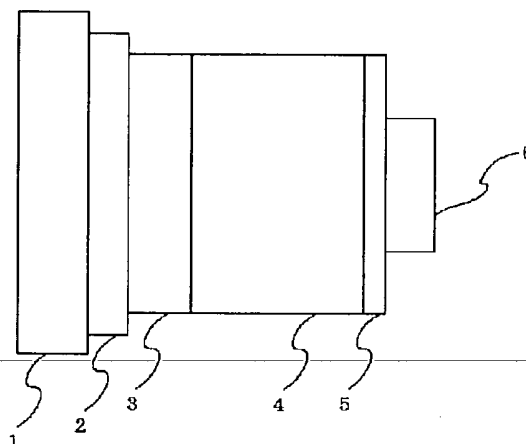
(74)代理人 弁理士 曾々木 太郎

(54)【発明の名称】 薄膜太陽電池およびその製法

(57)【要約】

【目的】 長波長側の感度が向上され、しかも光劣化が小さい薄膜太陽電池およびその製法を提供する。

【構成】 本発明の薄膜太陽電池は、ガラス基板1上に、透明導電膜2、PIN半導体層および裏面電極6が、この順で形成されてなる薄膜太陽電池であって、前記PIN半導体層のP層3が、薄膜多結晶P型シリコンからなり、前記PIN半導体層のI層4が、I型アモルファスシリコンからなり、前記PIN半導体層のN層5が、N型アモルファスシリコンまたはN型微結晶シリコンからなるものである。また、本発明の薄膜太陽電池の製法は、ガラス基板1上に、透明導電膜2、PIN半導体層および裏面電極6を、この順で形成する薄膜太陽電池の製法であって、前記PIN半導体層のP層3を、薄膜多結晶P型シリコンとし、前記PIN半導体層のI層4を、I型アモルファスシリコンとし、前記PIN半導体層のN層5を、N型アモルファスシリコンまたはN型微結晶シリコンとするものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板上に、透明導電膜、PIN半導体層および裏面電極が、この順で形成されてなる薄膜太陽電池であって、前記PIN半導体層のP層が、薄膜多結晶P型シリコンからなり、前記PIN半導体層のI層が、I型アモルファスシリコンからなり、前記PIN半導体層のN層が、N型アモルファスシリコンまたはN型微結晶シリコンからなることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項2】 前記P層の粒径が200Å以上で、かつ、その電気抵抗率が100Ωcm以下であることを特徴とする請求項1記載の薄膜太陽電池。

【請求項3】 前記P層がレーザーアニール法、またはプラズマCVD法による成膜と水素プラズマ処理との繰り返しにより形成されてなることを特徴とする請求項1または2記載の薄膜太陽電池。

【請求項4】 前記P層の膜中の水素量が5atomic%以下であることを特徴とする請求項1、2または3記載の薄膜太陽電池。

【請求項5】 前記透明導電膜と前記P層との間に水素を吸蔵しない極薄の金属膜が形成されてなることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の薄膜太陽電池。

【請求項6】 前記水素を吸蔵しない極薄の金属が、Pb、Ti、W、MoまたはTiCであることを特徴とする請求項5記載の薄膜太陽電池。

【請求項7】 ガラス基板上に、透明導電膜、PIN半導体層および裏面電極を、この順で形成する薄膜太陽電池の製法であって、前記PIN半導体層のP層を、薄膜多結晶P型シリコンとし、前記PIN半導体層のI層を、I型アモルファスシリコンとし、前記PIN半導体層のN層を、N型アモルファスシリコンまたはN型微結晶シリコンとすることを特徴とする薄膜太陽電池の製法。

【請求項8】 前記P層の粒径を200Å以上とし、かつその電気抵抗率を100Ωcm以下とすることを特徴とする請求項7記載の薄膜太陽電池の製法。

【請求項9】 前記P層をレーザーアニール法、またはプラズマCVD法による成膜と水素プラズマ処理との繰り返しにより形成することを特徴とする請求項7または8記載の薄膜太陽電池の製法。

【請求項10】 前記P層の膜中の水素量を5atomic%以下とすることを特徴とする請求項7、8または9記載の薄膜太陽電池の製法。

【請求項11】 前記透明導電膜と前記P層との間に水素を吸蔵しない極薄の金属膜を形成することを特徴とする請求項7、8、9または10記載の薄膜太陽電池の製法。

【請求項12】 前記水素を吸蔵しない極薄の金属が、Pb、Ti、W、MoまたはTiCであることを特徴とする請求項11記載の薄膜太陽電池の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は安価なガラス基板上に形成されてなる大面積の薄膜太陽電池およびその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ガラス基板上に、透明導電膜、PIN半導体層および裏面電極が、この順で形成されてなる薄膜太陽電池においては、P層として、アモルファスシリコンカーバイド、アモルファスシリコン、または微結晶を含むアモルファスシリコンカーバイド若しくはアモルファスシリコンが用いられてきている。

【0003】 かかるP層を用いた場合、次にI層であるa-Si:Hを成膜する際、P層中のボロンがI層へ拡散したり、透明導電膜がP層やI層へ拡散する。そのため、高性能のアモルファスシリコン太陽電池を作成するために、成膜温度を250℃以下にして成膜がなされている。

【0004】 このI層の成膜温度が250℃以下に制限されることにより、I層中には水素が15atom%程度含有されることになる。そのため、長波長側の感度の向上が望めないという問題や光劣化が大きい等の問題が生じている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はかかる従来技術の問題点を鑑みなされたものであって、長波長側の感度が向上され、しかも光劣化が小さい薄膜太陽電池およびその製法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の薄膜太陽電池は、ガラス基板上に、透明導電膜、PIN半導体層および裏面電極が、この順で形成されてなる薄膜太陽電池であって、前記PIN半導体層のP層が、薄膜多結晶P型シリコンからなり、前記PIN半導体層のI層が、I型アモルファスシリコンからなり、前記PIN半導体層のN層が、N型アモルファスシリコンまたはN型微結晶シリコンからなることを特徴としている。

【0007】 本発明の薄膜太陽電池においては、前記P層の粒径が200Å以上で、かつ、その電気抵抗率が100Ωcm以下であるのが好ましい。

【0008】 また、本発明の薄膜太陽電池においては、前記P層がレーザーアニール法、またはプラズマCVD法による成膜と水素プラズマ処理との繰り返しにより形成されてなるのが好ましい。

【0009】 さらに、本発明の薄膜太陽電池においては、前記P層の膜中の水素量が5atomic%以下であるのが好ましい。

【0010】 その上、本発明の薄膜太陽電池においては、前記透明導電膜と前記P層との間に、例えばPb、Ti、W、Mo、TiC等の水素を吸蔵しない極薄の金

属膜が形成されてなるのが好ましい。

【0011】本発明の薄膜太陽電池の製法は、ガラス基板上に、透明導電膜、PIN半導体層および裏面電極を、この順で形成する薄膜太陽電池の製法であって、前記PIN半導体層のP層を、薄膜多結晶P型シリコンとし、前記PIN半導体層のI層を、I型アモルファスシリコンとし、前記PIN半導体層のN層を、N型アモルファスシリコンまたはN型微結晶シリコンとすることを特徴としている。

【0012】本発明の薄膜太陽電池の製法においては、前記P層の粒径を200Å以上とし、かつその電気抵抗率を100Ωcm以下とするが好ましい。

【0013】また、本発明の薄膜太陽電池の製法においては、前記P層をレーザーアニール法、またはプラズマCVD法による成膜と水素プラズマ処理との繰り返しにより形成するのが好ましい。

【0014】さらに、本発明の薄膜太陽電池の製法においては、前記P層の膜中の水素量を5atomic%以下とするのが好ましい。

【0015】その上、本発明の薄膜太陽電池の製法においては、前記透明導電膜と前記P層との間に、例えばPb、Ti、W、Mo、TiC等の水素を吸蔵しない極薄の金属膜を形成するのが好ましい。

【0016】

【作用】本発明の薄膜太陽電池は、P層に多結晶薄膜シリコンを用いているので、I層を高温で成膜することができる。そのため、長波長側の感度が向上し、光劣化特性も改善される。

【0017】

【実施例】以下、添付図面を参照しながら本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0018】図1は本発明の一実施例の概略図、図2は本発明の他の実施例の概略図である。図において、1はガラス基板、2は透明導電膜（透明電極）、3は薄膜多結晶P層、4はアモルファスシリコンI層、5はN型アモルファスシリコンまたはN型微結晶シリコン、6は裏面電極、7は水素を吸蔵しない金属薄膜を示す。

【0019】本発明の薄膜太陽電池は、図1に示されるごとく、ガラス基板1上に、透明導電膜（透明電極）2、薄膜多結晶P層3、アモルファスシリコンI層4、N型アモルファスシリコンまたはN型微結晶アモルファスシリコン5、裏面電極6がこの順で形成されてなるものである。

【0020】ここで、薄膜多結晶P層の粒径は200Å以上とされ、またその電気抵抗率が100Ωcm以下とされている。これは、この太陽電池のV_{oc}を向上させること、およびI層を高温で成膜する際、I層中の水素がP層中に拡散するのを妨げるためである。

【0021】このように、本発明の太陽電池は、P層3

に、かかる薄膜多結晶シリコンを用いることに特徴を有し、またこのP層3の形成方法に最大の特徴がある。

【0022】このP層3は、透明電極2上に直接形成されてもよいが、図2に示すように、透明電極2上に形成された30Å以下の水素を吸蔵しない金属の極薄膜7上に形成されるのが透明電極2へのダメージが少ない点から好ましい。

【0023】この水素を吸蔵しない金属としては、Pd、Ti、W、Mo、TiCなどがある。

【0024】これらの極薄膜金属膜7は、例えば蒸着法、スパッタリング法等により形成される。

【0025】次に、P型薄膜多結晶シリコン3の形成方法について説明する。このP型薄膜多結晶シリコン3の形成方法は、大別して2つの方法がある。

【0026】(1)プラズマCVD法によるアモルファスシリコンの成膜と、水素プラズマ処理の繰り返しにより、P型薄膜多結晶シリコン3を得る方法である。

【0027】具体的には、RFプラズマCVD法により基板温度150℃～500℃にてボロンをドーパしたa-Si:Hを5Å～50Å程度成膜し、ECR水素プラズマを10秒～60秒行ない水素プラズマ処理を行う。

【0028】この水素プラズマ処理における重要なポイントは、基板表面に到達する水素原子フラックス量の調整である。この水素原子フラックス量は、 4×10^{15} atom/cm²・sec、好ましくは 1×10^{16} atom/cm²・sec以上必要である。

【0029】この成膜と水素プラズマ処理を繰り返すことによりP型薄膜多結晶シリコン3を得る。この膜厚は、100Å～1000Å、好ましくは100Å～500Åである。

【0030】(2)レーザーアニール法によりP型薄膜多結晶シリコン3を得る方法である。

【0031】具体的には、プラズマCVD法により、ボロンをドーパしたa-Si:Hを100Å～1000Å蒸着し、ついでエキシマーレーザーを用いてエネルギー密度を100mJ/cm²～400mJ/cm²にてa-Si:Hをレーザーアニールし再結晶化するものである。ここで、エキシマーレーザーとしては、KrF、ArF、XeCl、F₂が用いられる。またレーザーアニールの際、基板温度は室温から500℃とされる。

【0032】次に、P層3成膜後にI層4を成膜するが、I層4は通常の方法にてa-Si:HのI層が形成される。

【0033】その際の基板温度は、アモルファスシリコンのP層を用いた場合、P層中のボロンの拡散、透明電極の拡散により250℃以下に制限されるが、P層に多結晶シリコンを用いた場合、500℃までの成膜が可能である。

【0034】一般的には、I層4はプラズマCVD法にて、基板温度を250℃～450℃、好ましくは250

℃～350℃として成膜される。

【0035】N層5の形成は、N型のa-SiHまたは微結晶シリコンを含むN型のa-Si:Hにより形成される。

【0036】最後に裏面電極6が形成されて、太陽電池が完成される。

【0037】ここで注目すべき点として薄膜多結晶P層シリコン3上に形成したI層4のアモルファスシリコンは、特に界面において結晶上で成長することから、水素量が少なく高品質のアモルファスシリコンが形成される。そのため、太陽電池の光劣化特性を改善させる上で重要な、P/I界面での光劣化の小さなアモルファスシリコンが形成可能となる。

【0038】以下、より具体的な実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明する。

【0039】実施例1

SnO₂ 2が形成されたガラス基板1上に、下記の成膜条件により、RFプラズマCVD法によるP型a-Si:H膜の成膜とECR水素プラズマ処理の繰り返しにより、薄膜多結晶P型シリコン膜3を形成した。

【0040】RFプラズマCVD法による成膜は、基板温度230℃、SiH₄=20SCCM、H₂=200SCCM、B₂H₆(1000ppmに希釈したもの)=2SCCM、反応室圧力0.5Torr、RFパワー密度30mW/cm²にて40秒間行った。これにより得られた膜厚は20Åであった。

【0041】についてECR水素プラズマ処理を行う。この処理は、H₂=200SCCM、反応室圧力20mTorr、ECRパワー450Wにて30秒間行った。このとき基板1に到達している水素原子フラックスは、1×10¹⁶atom/cm²・sec以上であった。

【0042】このRFプラズマによる成膜とECR水素プラズマ処理を12回繰り返して、膜厚200ÅのP型薄膜多結晶シリコン膜3を得た。

【0043】次に、このP型シリコン膜3を真空中にて搬送し、I層4のアモルファスシリコン膜をプラズマCVD法にて形成した。

【0044】成膜条件としては、SiH₄=20SCCM、基板温度300℃、反応室圧力0.2Torr、RFパワー密度20mW/cm²にて行い、膜厚を4000Åとした。

【0045】N層5も同様にプラズマCVD法にて形成した。成膜条件としては、基板温度270℃、反応室圧力1Torr、SiH₄=10SCCM、PH₃(1000ppmに希釈したもの)=100SCCM、H₂=200SCCM、RFパワー密度0.2W/cm²にて行い、膜厚を250Åとした。

【0046】このN層5の上に、ZnO薄膜800ÅおよびAl薄膜1000Åからなる複合電極(裏面電極)6を形成して太陽電池を完成させ、この太陽電池を50

℃にて500時間AM1.5、100mWのソーラシミュレータにより光劣化させた後の効率の変化を調査し、結果を表1に示した。

【0047】通常のアモルファスP層を用いた場合、後述する比較例と比べて劣化率が大幅に低減されていることがわかる。

【0048】実施例2

プラズマCVD法によりSiH₄=20SCCM、B₂H₆(1000ppmに希釈したもの)=5SCCM、反応室圧力0.1Torr、基板温度200℃、RFパワー密度30mW/cm²にて、P型アモルファスシリコン膜をガラス基板1の透明導電膜2上に400Å形成した。

【0049】について、エキシマーレーザー(KrF)を用い基板温度350℃にてレーザーアニールを行った。このレーザーアニールはKrFの波長を248nmとし、レーザーエネルギー密度を200mJ/cm²として真空中で行った。

【0050】このレーザーアニールによりP型薄膜多結晶シリコン3が膜厚で400Åが得られた。

【0051】得られた膜3を真空中に保持した状態にて、I層4、N層5、裏面電極6を実施例1と同様の方法により作成し、太陽電池を完成させた。得られた実施例2の太陽電池の光劣化特性を実施例1と同様に調査し、その結果を表1に併せて示した。

【0052】実施例3

SnO₂ 2が形成されたガラス基板1上にPdを電子ビームの蒸着法により、基板温度250℃にて20Å蒸着し、水素を吸蔵しない金属薄膜7を形成した。

【0053】次に、実施例1と同様の方法にて、RFプラズマCVDとECR水素プラズマ処理を同一条件にて行いP層3を形成した。I層4、N層5、裏面電極6も同一条件にて作成して太陽電池を完成させた。得られた実施例3の太陽電池の光劣化特性を実施例1と同様に調査し、その結果を表1に併せて示した。

【0054】比較例

SnO₂ が形成されたガラス基板1上に、RFプラズマCVD法によりP型のa-SiC:H膜を基板温度200℃にて膜厚150Åにて形成した。

【0055】成膜条件としては、SiH₄=20SCCM、CH₄=40SCCM、H₂=200SCCM、B₂H₆(1000ppmに希釈したもの)=10SCCM、反応室圧力0.5Torr、RFパワー密度30mW/cm²とした。

【0056】実施例1と同様にN層、I層および裏面電極を作製して太陽電池を完成させた。得られた太陽電池の光劣化特性を調査し、その結果を表1に併せて示した。

【0057】ここで、I層の成膜温度を300℃にて成膜すると、P層がアモルファスであることから、P層中

のボロンがI層中に拡散し、初期特性の大幅な劣化を生じる。また光劣化後においても、P/I界面の黒さから劣化後の性能も悪い。

*【0058】

【表1】

*

	処 理	J s c (mA/cm ²)	V o c (V)	F F (%)	効 率 (%)
実施例1	初 期	19.83	0.941	70.51	13.14
	500時間劣化後	19.48	0.920	62.9	11.32
実施例2	初 期	19.93	0.941	70.33	13.17
	500時間劣化後	19.64	0.916	62.4	11.28
実施例3	初 期	19.99	0.942	70.57	13.35
	500時間劣化後	19.78	0.918	62.6	11.4
比較例	初 期	18.84	0.80	62.0	9.34
	500時間劣化後	17.71	0.81	52.0	7.49

【0059】

20※【符合の説明】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明の薄膜太陽電池によれば、長波長側の感度が向上するとともに、光劣化特性が大幅に改善することができる。

【0060】また、本発明の薄膜太陽電池の製法によれば、長波長側の感度が向上するとともに、光劣化特性が大幅に改善されている薄膜太陽電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

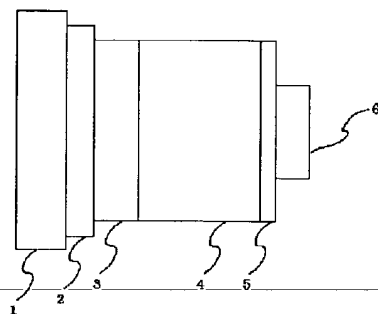
【図1】本発明の一実施例の概略図である。

【図2】本発明の他の実施例の概略図である。

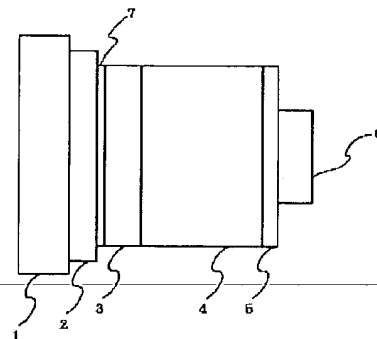
※

- 1 ガラス基板
- 2 透明電極
- 3 薄膜多結晶P層
- 4 アモルファスシリコンI層
- 5 N型アモルファスシリコン又はN型微結晶シリコン
- 6 裏面電極
- 7 水素を吸蔵しない金属薄膜

【図1】



【図2】



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thin film solar cell characterized by for the transparence electric conduction film, an PIN semi-conductor layer, and a rear-face electrode being the thin film solar cells which it comes to form in this order, for P layers of said PIN semi-conductor layers consisting of thin film polycrystal P type silicon, for I layers of said PIN semi-conductor layers consisting of I-beam amorphous silicon, and N layer of said PIN semi-conductor layer consisting of an N type amorphous silicon or N type microcrystal silicon on a glass substrate.

[Claim 2] The thin film solar cell according to claim 1 characterized by for said particle size of P layers being 200A or more, and the electrical resistivity being below 100-ohmcm.

[Claim 3] The thin film solar cell according to claim 1 or 2 characterized by the repeat of the membrane formation and hydrogen plasma treatment by the laser annealing method or the plasma-CVD method coming to form said P layers.

[Claim 4] The thin film solar cell according to claim 1, 2, or 3 characterized by the amount of hydrogen in said film of P layers being less than [5atomic%].

[Claim 5] The thin film solar cell according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by coming to form the ultra-thin metal membrane which does not carry out occlusion of the hydrogen between said transparence electric conduction film and said P layers.

[Claim 6] The thin film solar cell according to claim 5 with which the ultra-thin metal which does not carry out occlusion of said hydrogen is characterized by being Pb, Ti, W, Mo, or TiC.

[Claim 7] The process of the thin film solar cell characterized by being the process of the thin film solar cell which forms the transparence electric conduction film, an PIN semi-conductor layer, and a rear-face electrode in this order on a glass substrate, using P layers of said PIN semi-conductor layers as thin film polycrystal P type silicon, using I layers of said PIN semi-conductor layers as an I-beam amorphous silicon, and using N layer of said PIN semi-conductor layer as an N type amorphous silicon or N type microcrystal silicon.

[Claim 8] The process of the thin film solar cell according to claim 7 characterized by making said particle size of P layers into 200A or more, and making the electrical resistivity below into 100-ohmcm.

[Claim 9] The process of the thin film solar cell according to claim 7 or 8 characterized by forming said P layers by the repeat of the membrane formation and hydrogen plasma treatment by the laser annealing method or the plasma-CVD method.

[Claim 10] The process of the thin film solar cell according to claim 7, 8, or 9 characterized by making the amount of hydrogen in said film of P layers into less than [5atomic%].

[Claim 11] The process of the thin film solar cell according to claim 7, 8, 9, or 10 characterized by forming the ultra-thin metal membrane which does not carry out occlusion of the hydrogen between said transparence electric conduction film and said P layers.

[Claim 12] The process of the thin film solar cell according to claim 11 with which the ultra-thin metal which does not carry out occlusion of said hydrogen is characterized by being Pb, Ti, W, Mo, or TiC.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the thin film solar cell of the large area which it comes to form on a cheap glass substrate, and its process.

[0002]

[Description of the Prior Art] The amorphous silicon carbide or amorphous silicon with which the transparen electric conduction film, an PIN semi-conductor layer, and a rear-face electrode contain amorphous silicon carbide, an amorphous silicon, or a microcrystal as P layers on a glass substrate conventionally in the thin film solar cell which it comes to form in this order has been used.

[0003] When these P layers are used, in case a-Si:H which is next I layers is formed, the boron in P layers is spread to I layers, or the transparen electric conduction film is spread to P layers or I layers. Therefore, in order to create the amorphous-silicon solar cell of high performance, membrane formation temperature is made into 250 degrees C or less, and membrane formation is made.

[0004] this membrane formation temperature of I layers is restricted to 250 degrees C or less -- the inside of I layers -- hydrogen -- about 15atom% -- it will contain. Therefore, problems, like the problem and photodegradation by the side of long wavelength that improvement in sensibility cannot be desired are large have arisen.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the trouble of this conventional technique, its sensibility by the side of long wavelength improves, and, moreover, photodegradation aims at offering a small thin film solar cell and its process.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The thin film solar cell of this invention is characterized by for the transparen electric conduction film, an PIN semi-conductor layer, and a rear-face electrode being the thin film solar cells which it comes to form in this order, for P layers of said PIN semi-conductor layers consisting of thin film polycrystal P type silicon, for I layers of said PIN semi-conductor layers consisting of I-beam amorphous silicons, and N layer of said PIN semi-conductor layer consisting of an N type amorphous silicon or N type microcrystal silicon on a glass substrate.

[0007] In the thin film solar cell of this invention, it is desirable that said particle size of P layers is 200A or more, and the electrical resistivity is below 100-ohmcm.

[0008] Moreover, in the thin film solar cell of this invention, it is desirable that the repeat of the membrane formation and hydrogen plasma treatment by the laser annealing method or the plasma-CVD method comes to form said P layers.

[0009] Furthermore, in the thin film solar cell of this invention, it is desirable that the amount of hydrogen in said film of P layers is less than [5atomic%].

[0010] It is desirable to come to form the ultra-thin metal membrane which does not carry out occlusion of the hydrogen, such as Pb, Ti, W, Mo, and TiC, between said transparen electric conduction film and said P layers in the thin film solar cell of this invention moreover.

[0011] The process of the thin film solar cell of this invention is a process of the thin film solar cell which forms the transparen electric conduction film, an PIN semi-conductor layer, and a rear-face electrode in this order on a glass substrate, and is characterized by using P layers of said PIN semi-conductor layers as thin film polycrystal P type silicon, using I layers of said PIN semi-conductor layers as an I-beam amorphous silicon, and using N layer of said PIN semi-conductor layer as an N type amorphous silicon or N type microcrystal silicon.

[0012] In the process of the thin film solar cell of this invention invention, although said particle size of P layers is made into 200A or more and the electrical resistivity is made below into 100-ohmcm, it is desirable.

[0013] Moreover, in the process of the thin film solar cell of this invention, it is desirable to form said P layers by the

repeat of the membrane formation and hydrogen plasma treatment by the laser annealing method or the plasma-CVD method.

[0014] Furthermore, in the process of the thin film solar cell of this invention, it is desirable to make the amount of hydrogen in said film of P layers into less than [5atomic%].

[0015] It is desirable to form the ultra-thin metal membrane which does not carry out occlusion of the hydrogen, such as Pb, Ti, W, Mo, and TiC, between said transparence electric conduction film and said P layers in the process of the thin film solar cell of this invention moreover.

[0016]

[Function] Since the thin film solar cell of this invention uses polycrystal thin film silicon for P layers, it can form I layers at an elevated temperature. Therefore, the sensibility by the side of long wavelength improves, and a photodegradation property is also improved.

[0017]

[Example] Although this invention is hereafter explained based on an example, referring to an accompanying drawing, this invention is not limited only to this example.

[0018] Drawing 1 is the schematic diagram of one example of this invention, and the schematic diagram of the example of everything [drawing 2] but this invention. In drawing, 1 shows a glass substrate and 2 shows the transparence electric conduction film (transparent electrode) and the metal thin film with which in P layers of thin film polycrystals, and 4 an N type amorphous silicon or N type microcrystal silicon, and 6 do not carry out a rear-face electrode, and, as for 7, I layers of amorphous silicons and 5 do not carry out [3] occlusion of the hydrogen.

[0019] The thin film solar cell of this invention is thing ***** which 4, an N type amorphous silicon or the N type microcrystal amorphous silicon 5, and the rear-face electrode 6 are formed in this order on a glass substrate 1 the transparence electric conduction film (transparent electrode) 2, and P layer 3 and I layers of amorphous silicons of thin film polycrystals, and becomes as shown in drawing 1.

[0020] Here, particle size of P layers of thin film polycrystals is made into 200A or more, and the electrical resistivity is made below into 100-ohmcm. In case this forms raising Voc of this solar battery, and I layers at an elevated temperature, it is for preventing hydrogen from being spread in P layers in I layers.

[0021] Thus, P layers, the solar battery of this invention has the description to use this thin film polycrystalline silicon for 3, and P layers of this greatest description are in the formation approach of 3.

[0022] Being formed on the ultra-thin film 7 of the metal which does not carry out occlusion of this hydrogen 30A or less formed on the transparent electrode 2 as it was shown in drawing 2, although 3 may be directly formed on a transparent electrode 2 has a desirable damage to a transparent electrode 2 from few points P layers.

[0023] There are Pd, Ti, W, Mo, TiC, etc. as a metal which does not carry out occlusion of this hydrogen.

[0024] These ultra-thin film metal membranes 7 are formed by vacuum deposition, the sputtering method, etc.

[0025] Next, the formation approach of the P type thin film polycrystalline silicon 3 is explained. The formation approach of this P type thin film polycrystalline silicon 3 is divided roughly, and has two approaches.

[0026] (1) It is the approach of obtaining the P type thin film polycrystalline silicon 3 by membrane formation of the amorphous silicon by the plasma-CVD method, and the repeat of hydrogen plasma treatment.

[0027] 5A - about 50A of a-Si:H which doped boron at the substrate temperature of 150 degrees C - 500 degrees C by RF plasma-CVD method is specifically formed, and deed hydrogen plasma treatment is performed for the ECR hydrogen plasma for 10 seconds - 60 seconds.

[0028] The important point in this hydrogen plasma treatment is adjustment of the amount of hydrogen atom flux which arrives at a substrate front face. this amount of hydrogen atom flux -- 4×10^{15} atom/cm² and sec -- it is preferably required more than 1×10^{16} atom/cm² and sec.

[0029] The P type thin film polycrystalline silicon 3 is obtained by repeating this membrane formation and hydrogen plasma treatment. 100A - 1000A of this thickness is 100A - 500A preferably.

[0030] (2) It is the approach of obtaining the P type thin film polycrystalline silicon 3 by the laser annealing method.

[0031] 100A - 1000A of a-Si:H which doped boron is specifically vapor-deposited by the plasma-CVD method, subsequently an excimer laser is used, and it is an energy density 100 mJ/cm² - 400 mJ/cm² Laser annealing of a-Si:H is carried out, and it is recrystallized. Here, as an excimer laser, it is KrF, ArF, XeCl, and F2. It is used. Moreover, substrate temperature is made into 500 degrees C from a room temperature in the case of laser annealing.

[0032] Next, although 4 [I-layer] is formed after P layer 3 membrane formation, I layers of a-Si:H are formed by the approach usual in 4 I layers.

[0033] When P layers of an amorphous silicon are used, it is restricted to 250 degrees C or less by diffusion of the boron in P layers, and diffusion of a transparent electrode, but when polycrystalline silicon is used for P layers, membrane formation to 500 degrees C is possible for the substrate temperature in that case.

[0034] Generally, 4 [I-layer / 250 degrees C - 450 degrees C] is preferably formed as 250 degrees C - 350 degrees C in substrate temperature by the plasma-CVD method.

[0035] Formation of the N layer 5 is formed of a-Si:H of the N type containing a-SiH or microcrystal silicon of N type.

[0036] Finally the rear-face electrode 6 is formed and a solar battery is completed.

[0037] Since [which was formed on the P layer silicon 3 of thin film polycrystals as a point which should be noted here] the amorphous silicon of 4 grows on a crystal especially in an interface, there are few amounts of hydrogen and I layers of amorphous silicons of high quality are formed. Therefore, when making the photodegradation property of a solar battery improve, formation of the small amorphous silicon of the photodegradation in an important P/I interface is attained.

[0038] Hereafter, based on a more concrete example, this invention is explained more to a detail.

[0039] On the example 1 SnO₂ glass substrate 1 with which 2 was formed, the thin film polycrystal P type silicon film 3 was formed by membrane formation of the P type a-Si:H film and the repeat of ECR hydrogen plasma treatment according to RF plasma-CVD method by the following membrane formation conditions.

[0040] The membrane formation by RF plasma-CVD method is the substrate temperature of 230 degrees C, SiH₄ =20SCCM, H₂ =200SCCM, B-2 H₆ =(what was diluted to 1000 ppm)2SCCM, reaction chamber pressure 0.5Torr, and RF power density 30 mW/cm². It carried out for 40 seconds. The thickness obtained by this was 20A.

[0041] Subsequently, ECR hydrogen plasma treatment is performed. This processing was performed for 30 seconds in H₂ =200SCCM, reaction chamber pressure 20mTorr, and ECR power 450W. The hydrogen atom flux which has reached the substrate 1 at this time was more than 1x10¹⁶ atom/cm² and sec.

[0042] The membrane formation and ECR hydrogen plasma treatment by this RF plasma were repeated 12 times, and the P type thin film polycrystalline silicon film 3 of 200A of thickness was obtained.

[0043] Next, this P type silicon film 3 was conveyed in the vacuum, and I layers of amorphous silicon film of 4 were formed by the plasma-CVD method.

[0044] As membrane formation conditions, they are SiH₄ =20SCCM, the substrate temperature of 300 degrees C, reaction chamber pressure 0.2Torr, and RF power density 20 mW/cm². It carried out and thickness was made into 4000A.

[0045] The N layer 5 was similarly formed by the plasma-CVD method. As membrane formation conditions, they are the substrate temperature of 270 degrees C, reaction chamber pressure 1Torr, SiH₄ =10SCCM, PH₃ =(what was diluted to 1000 ppm)100SCCM, H₂ =200SCCM, and RF power density 0.2 W/cm². It carried out and thickness was made into 250A.

[0046] On this N layer 5, the composite electrode (rear-face electrode) 6 which consists of 800A of ZnO thin films and 1000A of aluminum thin films was formed, the solar battery was completed, change of the effectiveness after carrying out photodegradation of this solar battery by AM1.5 and the 100mW solar simulator at 50 degrees C for 500 hours was investigated, and the result was shown in a table 1.

[0047] When the usual amorphous P layer is used, it turns out that the rate of degradation is substantially reduced compared with the example of a comparison mentioned later.

[0048] an example 2 plasma-CVD method -- SiH₄ =20SCCM, B-2 H₆ =(what was diluted to 1000 ppm)5SCCM, reaction chamber pressure 0.1Torr, the substrate temperature of 200 degrees C, and RF power density 30 mW/cm² 400A of P type amorphous silicon film was formed on the transperence electric conduction film 2 of a glass substrate 1.

[0049] Subsequently, laser annealing was performed at the substrate temperature of 350 degrees C using the excimer laser (KrF). This laser annealing sets wavelength of KrF to 248nm, and is a laser energy consistency 200 mJ/cm² It carried out and carried out in the vacuum.

[0050] 400A was obtained for the P type thin film polycrystalline silicon 3 by this laser annealing by thickness.

[0051] Where the obtained film 3 is held in a vacuum, 4, the N layer 5, and the rear-face electrode 6 were created by the same approach as an example 1 I layers, and the solar battery was completed. The photodegradation property of the solar battery of the acquired example 2 was investigated like the example 1, and the result was collectively shown in a table 1.

[0052] On the example 3 SnO₂ glass substrate 1 with which 2 was formed, with the vacuum deposition of electronic BI, 20A of Pd was vapor-deposited at the substrate temperature of 250 degrees C, and the metal thin film 7 which does not carry out occlusion of the hydrogen was formed.

[0053] Next, by the same approach as an example 1, RF plasma CVD and ECR hydrogen plasma treatment were performed on the same conditions, and 3 [P-layer] was formed. 4, the N layer 5, and the rear-face electrode 6 were also created on the same conditions, and I layers of solar batteries were completed. The photodegradation property of the solar battery of the acquired example 3 was investigated like the example 1, and the result was collectively shown

in a table 1.

[0054] Example SnO₂ of a comparison On the formed glass substrate, the a-SiC:H film of P type was formed at the substrate temperature of 200 degrees C by RF plasma-CVD method at 150A of thickness.

[0055] As membrane formation conditions, they are SiH₄ =20SCCM, CH₄ =40SCCM, H₂ =200SCCM, B-2 H₆ = (what was diluted to 1000 ppm)10SCCM, reaction chamber pressure 0.5Torr, and RF power density 30 mW/cm². It carried out.

[0056] N layer, I layers, and a rear-face electrode were produced like the example 1, and the solar battery was completed. The photodegradation property of the obtained solar battery was investigated and the result was collectively shown in a table 1.

[0057] Here, if the membrane formation temperature of I layers is formed at 300 degrees C, since P layers are amorphous, the boron in P layers will be spread in I layers, and will produce large degradation of an initial property. Moreover, the engine performance after degradation is bad from the blackness of a P/I interface after photodegradation.

[0058]

[A table 1]

	処 理	J s c (mA/cm ²)	V o c (V)	F F (%)	効 率 (%)
実施例 1	初 期	19.83	0.941	70.51	13.14
	5 0 0時間劣化後	19.48	0.920	62.9	11.32
実施例 2	初 期	19.93	0.941	70.33	13.17
	5 0 0時間劣化後	19.64	0.916	62.4	11.28
実施例 3	初 期	19.99	0.942	70.57	13.35
	5 0 0時間劣化後	19.78	0.918	62.6	11.4
比較例	初 期	18.84	0.80	62.0	9.34
	5 0 0時間劣化後	17.71	0.81	52.0	7.49

[0059]

[Effect of the Invention] As explained above, while the sensibility by the side of long wavelength improves according to the thin film solar cell of this invention, a photodegradation property can improve substantially.

[0060] Moreover, according to the process of the thin film solar cell of this invention, while the sensibility by the side of long wavelength improves, the thin film solar cell with which the photodegradation property is improved substantially is obtained.

[Translation done.]